

Сёмкин М.А., Суслопарова А.Е., Карпова Т.С., Носов А.П., Пирогов А.Н.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

*Аннотация.* Уточнена кристаллическая структура композитных мультиферроиков, сформированных из шпинели  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$  и сегнетоэлектрика  $x(\text{BaTiO}_3)$  (с  $x = 0.6, 0.7$  и  $0.8$ ), и измерены их полевые зависимости намагниченности. Обнаружено, что уменьшение содержания шпинели в композитах сопровождается сжатием элементарной ячейки  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  на  $\Delta a/a = 0.3 \%$ , но мы не наблюдали заметных изменений структурных параметров  $\text{BaTiO}_3$ . Увеличение содержания  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  с  $(1-x) = 0.2$  до концентрации  $(1-x) = 0.4$  вызывает рост намагниченности насыщения композита на 74 % и остаточной намагниченности – на 36 %.

*Ключевые слова:* мультиферроики, кристаллическая структура, магнитные свойства

*Abstract.* A crystal structure of multiferroic composites, formed from spinel  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$  and ferroelectric  $x(\text{BaTiO}_3)$  (with  $x = 0.6, 0.7$  and  $0.8$ ) have been refined, and carried out field dependences of their magnetization. It is found that lowering of the spinel content in composites is accompanied by contraction of the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  unit cell in  $\Delta a/a = 0.3 \%$ , but, we did not observe significant changes in  $\text{BaTiO}_3$  structure parameters. The increase in the content of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  from  $(1-x) = 0.2$  up to  $(1-x) = 0.4$  causes the growth of the composite saturation magnetization on 74 % and residual magnetization – on 36 %.

*Keywords:* multiferroics, crystal structure, magnetic properties

Мультиферроики – соединения, в которых сосуществуют, по крайней мере, два из трех видов упорядочения: сегнетоэлектрическое, ферромагнитное, или сегнетоэластическое [1]. В мультиферроиках приложение внешнего магнитного поля вызывает изменение поляризации и, наоборот, приложение электрического поля сопровождается изменением намагниченности [2]. Это свойство дает возможность применять мультиферроики, в прецизионных датчиках магнитных полей, устройствах памяти, логических элементах систем обработки информации и т.д. [3, 4].

Мультиферроики классифицируются на гетерогенные (композитные) и гомогенные (однофазные). Согласно феноменологической теории, магнитоэлектрический отклик однофазных мультиферроиков, ограничен магнитной проницаемостью и диэлектрической проницаемостью материала [5]. Задача поиска оптимального магнитоэлектрического материала, сочетающего в себе высокие ферромагнитные и сегнетоэлектрические

свойства, – остается актуальной. Композитные материалы, обладающие свойствами мультиферроиков, представляют собой упруго связанные слои магнетиков и пьезоэлектриков или смеси магнитных и пьезоэлектрических частиц в твердотельной матрице [6]. Композитные мультиферроики показывают магнитоэлектрические характеристики на 2-3 порядка превосходящие характеристики гомогенных систем [7, 8].

Получение композитных мультиферроиков эффективно из компонент, которые не будут химически вступать в реакцию в процессе, и после спекания магнитной и пьезоэлектрической компонент [5]. В тоже время, такие мультиферроики должны проявлять высокие магнитоэлектрические свойства ферромагнитной компоненты и пьезоэлектрические характеристики ферроэлектрической фазы. Композиты на основе шпинельной (феррита никеля) и ферроэлектрической (титаната бария) компонент позволяют получить материал, обладающий магнитоэлектрическими свойствами при комнатных температурах.

Цель нашей работы состояла в определении структурного состояния и магнитных свойств композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , где  $x = 0.6, 0.7$ , и  $0.8$ .

### **Образцы и методика измерений**

Для синтеза шпинели мы использовали термообработку водного раствора нитрата никеля  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и металлического железа при температуре  $(900-1000)^\circ\text{C}$  в течение трех часов. Полученную шпинель  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$  смешивали с титанитом бария  $x(\text{BaTiO}_3)$  в соотношениях 20/80, 30/70 и 40/60. Затем, составы спрессовывались в таблетки диаметром около 12 мм и толщиной  $\sim (1.0-1.5)$  мм. Термообработку проводили при  $1150^\circ\text{C}$  в течение четырех часов. Масса полученных образцов мультиферроиков составляла 555.02 мг для  $0.2(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$ , 345.91 мг для  $0.3(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.7(\text{BaTiO}_3)$ , 680.06 мг для  $0.4(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.6(\text{BaTiO}_3)$ .

Рентгенографические измерения были выполнены на дифрактометре высокого разрешения (BRUKER, Advance D8). Рентгенограммы образцов получены при комнатной температуре, в геометрии по Бреггу-Брентано. Использовалось  $\text{Cu K}\alpha$  излучение  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Расчет рентгенограмм выполнен с применением полнопрофильного анализа, методом Ритвельда в пакете программ «Fullprof» [9].

Измерения полевых зависимостей удельной намагниченности проводились с помощью вибрационного магнетометра КВАНС-1, прошедшего калибровку по эталонному образцу никеля в форме диска высотой  $h = 0.3$  мм массой  $m_{\text{Ni}} = 80.2$  мг, с аттестованным значением удельной намагниченности в магнитном поле 10 кЭ, равной  $54.4 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ . Магнитное поле было ориентировано перпендикулярно плоскости образцов.

## Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура шпинельной подсистемы хорошо описывается кубической пространственной группой  $Fd-3m$ , в которой ионы никеля и железа занимают позиции  $8a$  и  $16d$ , а ионы кислорода находятся в узлах  $32e$ . Сегнетоэлектрическая ( $\text{BaTiO}_3$ ) подсистема описывается пространственной группой  $P4mm$ , в которой ион бария занимает позицию  $1a$ , ион титана расположен в позиции  $1b$ , а ионы кислорода - в узлах  $1b$  и  $2c$ .

На рисунке 1 приведены элементарные ячейки шпинельной (а) и сегнетоэлектрической (б) компонент композитного мультиферроика  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ .

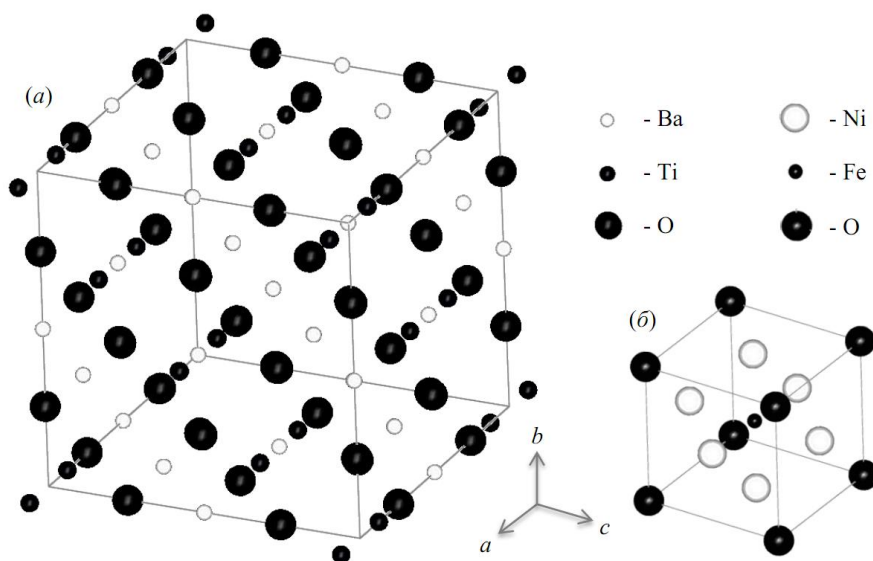


Рис. 1. (а) Элементарная ячейка шпинельной компоненты мультиферроика  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , (б) сегнетоэлектрической компоненты.

В качестве примера, на рисунке 2 приведена экспериментальная и расчетная рентгенограммы композитного мультиферроика  $0.2(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$ . Видно, что расчетная линия хорошо описывает экспериментальные точки. В таблице 1 приведены параметры элементарных ячеек образцов  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , с  $x = 0.6; 0.7; 0.8$ .

Обнаружено, что уменьшение содержания шпинели в композитах  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , с  $x = 0.6; 0.7; 0.8$  сопровождается сжатием элементарной ячейки  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  на  $\Delta a/a = 0.3 \%$ . Значительных изменений параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрической подсистемы  $\text{BaTiO}_3$  не наблюдается.

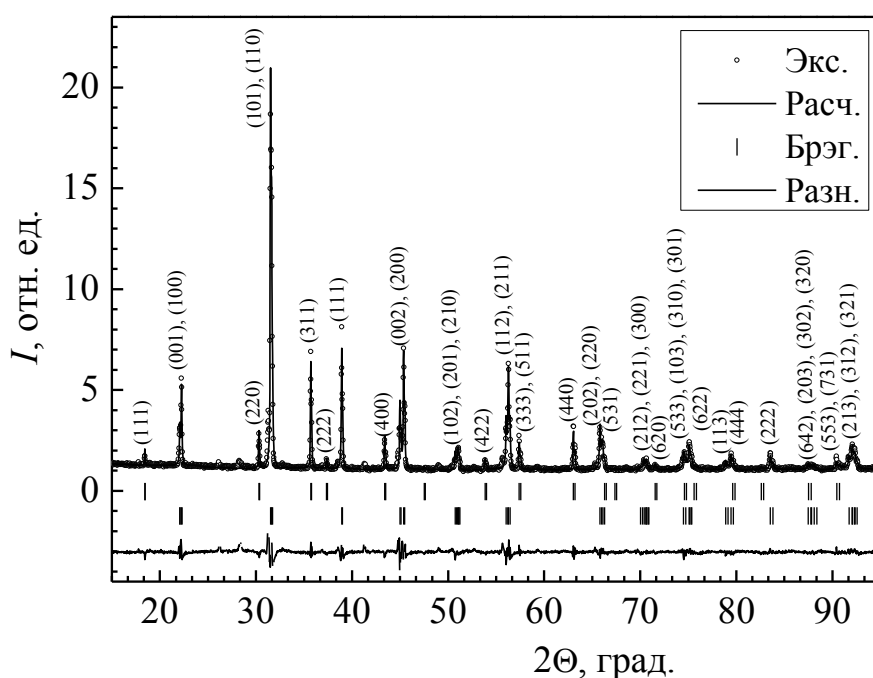


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) рентгенограммы мультиферроика  $0.2(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$ ; линия внизу - разность между рентгенограммами; верхние штрихи - угловые положения рефлексов  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , нижние штрихи - угловые положения рефлексов  $\text{BaTiO}_3$ .

Таблица 1

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем  $V$  элементарной ячейки композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , с  $x = 0.6; 0.7; 0.8$ . Факторы соответствия:  $R_f$  – профильный фактор,  $R_{Br.}$  – фактор Брэгга.

Параметр	$0.2(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$	$0.3(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.7(\text{BaTiO}_3)$	$0.4(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.6(\text{BaTiO}_3)$
Шпинельная компонента, пространственная группа $Fd\bar{3}m$			
$a = b = c$ [Å]	8.3337(3)	8.3343(3)	8.3359(8)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	578.79(3)	578.91(3)	579.24(7)
$R_{Br.}$ [%]	4.1	3.3	5.1
$R_f$ [%]	4.7	3.9	4.5
Сегнетоэлектрическая компонента, пространственная группа $P4mm$			
$a = b$ [Å]	3.9944(1)	3.9944(1)	3.9944(3)
$c$ [Å]	4.0263(1)	4.0265(1)	4.0263(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	64.240(4)	64.246(4)	64.240(8)
$R_{Br.}$ [%]	3.1	3.2	3.5
$R_f$ [%]	2.5	2.6	2.8

На рисунке 3 приведены петли гистерезиса намагниченности композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , для  $x = 0.6; 0.7; 0.8$ . В таблице 2 содержатся полученные параметры петель намагниченности. Мы установили, что с ростом содержания шпинельной

составляющей  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$  с  $(1-x) = 0.2$  до концентрации  $(1-x) = 0.4$  наблюдается рост намагниченности насыщения  $M_s$  в 1.7 раза и рост остаточной намагниченности  $M_r$  в 1.4 раза. Поведение коэрцитивной силы практически не зависит от концентрации шпинели.

Таблица 2

*Параметры петель гистерезиса композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , с  $x = 0.6; 0.7; 0.8$ .*

Соединение	$H_c$ , Э	$M_r$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$M_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г
$0.2(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$	164	2.8	9.8
$0.3(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.7(\text{BaTiO}_3)$	145	3.2	15.0
$0.4(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + 0.8(\text{BaTiO}_3)$	151	3.8	17.1

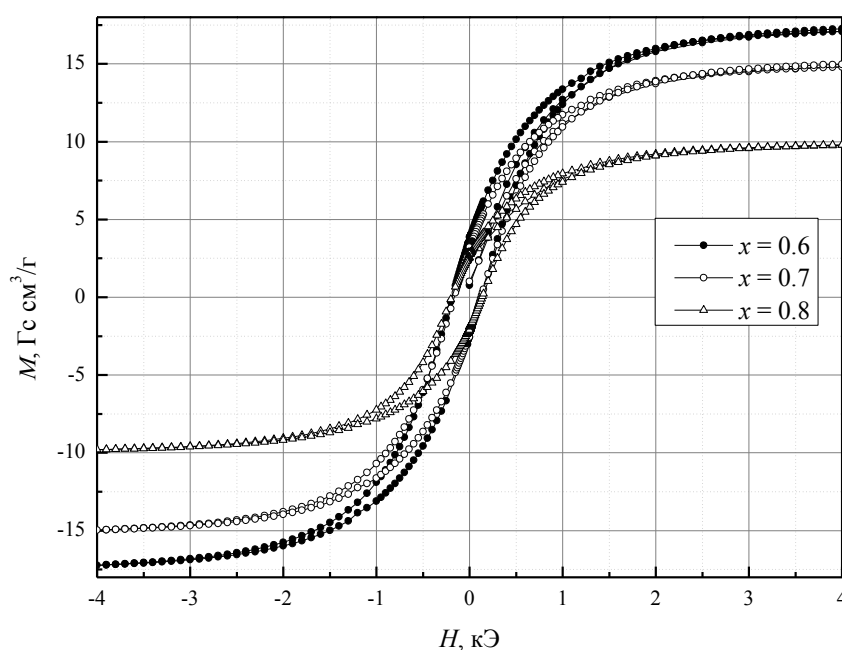


Рис. 3. Петли гистерезиса намагниченности композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , для  $x = 0.6; 0.7, 0.8$ .

В работе [10] для аналогичных составов отмечается уменьшение диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ) на низких частотах с  $\sim 940$  для  $x = 0.8$  до  $\sim 360$  при  $x = 0.6$ . Можно предположить, что уменьшение  $\epsilon$  мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$  связано с увеличением концентрации шпинельной составляющей. Влияние параметров кристаллических структур на  $\epsilon$  не обнаружено.

## Выводы

Уточнена кристаллическая структура композитных мультиферроиков  $(1-x)(\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x(\text{BaTiO}_3)$ , с  $x = 0.6; 0.7; 0.8$  и измерены их полевые зависимости намагниченности. Установлены параметры элементарных ячеек шпинельной и сегнетоэлектрической подсистем, исследуемых образцов.

Обнаружено, что уменьшение содержания шпинельной компоненты в композитах, сопровождается сжатием элементарной ячейки шпинели на  $\Delta a/a = 0.3 \%$ . Заметных изменений параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрической компоненты не обнаружено. Увеличение содержания шпинельной компоненты до концентрации  $(1-x) = 0.4$  вызывает рост намагниченности насыщения композита на 74 % и остаточной намагниченности – на 36 %.

### **Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт с Уральским федеральным университетом № 1362) и программой «Поток» № 01201463334.

### **Библиография**

1. Звездин А.К., Пятаков А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи Физических Наук. – 2012, № 182, С. 593-620.
2. Wang K.F., Liu J.-M., Ren Z.F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders // Adv. Phys. – 2009, Vol. 58, P. 321-448.
3. Khomskii D.I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity // J. Magn. Magn. Mater. – 2006, Vol. 306, P. 1-8.
4. Cheong S.-W. and Mostovoy M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity // Nat. Mater. – 2007, Vol. 6, P. 13-20.
5. Liu Y., Wu Y., Li D., Zhang Y., Zhang J., Yang J. A study of structural, ferroelectric, ferromagnetic, dielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$  multiferroic composites // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2013, Vol. 24, P. 1900-1904.
6. Priya S., Islam R., Dong S., Viehland D. Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites // J. Electroceram. – 2007, Vol. 19, P. 147-164.
7. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., Katiyar Ram S. Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2015, Vol. 27, P. 504002 (23pp).
8. Ma J., Hu J., Li Z., Nan C.-W. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films // Adv. Mater. – 2011, Vol. 23, P. 1062-1087.
9. Rodriguez-Corvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf // Phys. B. – 1993, Vol. 192, P. 55-69.
10. Nosov A.P., Semkin M.A., Teplykh A.E., Bogdanov S.G., Urusova N.V., Skryabin Y.N., Pirogov A.N., Vasiliev V.G., Vladimirova E.V., and Karpova T.S. Crystal and Magnetic State of Multiferroic Composites  $(x)\text{MFe}_2\text{O}_4 + (1-x)\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$  // Sol. Stat. Phenom. – 2015. Vols. 233-234, P. 371-374.